

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНО-АМОРФНОГО СПЛАВА $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$

Упоров С.А.¹, Упорова Н.С.², Быков В.А.¹

¹Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, segga@bk.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, nuporova84@gmail.com

Энергосбережение, высокая эффективность, увеличение коэффициента полезного действия – одни из ключевых требований к современной технике. Различные системы охлаждения, работающие на газовых компрессорах, обладают довольно низкой эффективностью, а также являются токсичными для окружающей среды. Альтернативой таким устройствам могут служить системы, работающие на принципе магнитного охлаждения – магнитокалорического (МК) эффекта. Основные материалы, используемые для этих целей, – различные манганиты, соли РЗМ и металлический Gd. В последние годы установлено, что ряд аморфных сплавов РЗМ, преимущественно на базе Gd [Mayer et al., 2011; Fu, Zou, 2011; Ding et al., 2013; Xue et al., 2018], обладают высокими значениями МК эффекта, превосходящего по величине таковой во всех известных МК веществах. Достижения в поиске новых МК материалов в первую очередь обязаны получению редкоземельных сплавов в виде объемно-аморфных слитков; в [Xia, Chan, 2011] показано, что стеклообразные сплавы характеризуются повышенным МК эффектом по сравнению с их кристаллическими аналогами. Аморфные сплавы, изготовленные в виде тонких лент, имеют улучшенные МК характеристики, чем у объемных металлических стекол [Yu et al., 2012]. Полностью неупорядоченная структура без нанокристаллических включений является более предпочтительной для достижения высоких значений МК эффекта в таких металлических материалах. Стандартным и эффективным способом увеличения стеклообразующей способности в аморфном сплаве является микролегирование или частичное замещение элементов в его первоначальном химическом составе. Известно [Chen et al., 2007], что сплавы на основе Gd с добавками 3d-переходных металлов характеризуются высокими стеклообразующими свойствами и высоким МК эффектом.

Цель настоящей работы – получение и исследование тепловых и магнитных свойств нового стеклообразного состава $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$.

Образцы и методики исследования. Быстро-закаленные сплавы состава $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ получены электродуговым плавлением из исходных металлов чистотой более 99.9 мас. % и последующим вакуум-

ным литьем в медную изложницу (электродуговая печь Centorr 5SA со специальным устройством для закалки расплава). Закаленные образцы представляли собой тонкие стержни с переменным диаметром от 1 до 3 мм, длиной около 40 мм. Структура закаленных сплавов изучена дифракционным методом (дифрактометр Shimadzu XRD7000, Cu-K α -излучение, Ni-фильтр или графитовый монохроматор). Анализ процессов кристаллизации образцов с номинальной толщиной в 1 мм проведен методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (анализатор NETZSCH STA 409, ток очищенного аргона, скорости сканирования 10, 15, 20 К/мин). Из полученных термограмм, снятых при различных скоростях сканирования, оценены температуры стеклования (T_g), кристаллизации (T_{x1} , T_{x2}), начала и конца плавления (T_m , T_l), энтальпии стадий кристаллизации (ΔH_{x1} , ΔH_{x2}). По методу Киссинджера в программном пакете Netzsch Thermokinetics рассчитаны энергии активации кристаллизационных процессов (E_{x1} , E_{x2}); данный пакет использован также для разделения пиков и определения энтальпии реакций. Стеклообразующая способность материала оценивалась по известному [Chen et al., 2007] критерию $T_{rg} = T_g/T_l$.

Магнитные характеристики изучены на вибрационном магнитометре Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI и оригинальной экспериментальной установке, основанной на методе Фарадея. Температурные зависимости намагниченности определяли в режиме охлаждения от 300 до 5 К в магнитном поле 100 Э. Изотермические намагниченности измерялись в интервале температур 5–300 К и магнитных полях до 5 Тл. Высокотемпературные данные получены при шаге сканирования 3 К (экспозиция 3 мин для каждой точки во время циклов нагрева и охлаждения от 300 до 1200 К). Погрешность определения магнитной восприимчивости – менее 5 %. Магнитные измерения выполнены для закаленных образцов с номинальным диаметром 1 мм.

Результаты. Структура стержня $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ диаметром 3 мм согласно данных порошковой дифрактометрии свидетельствует о наличии аморфной фазы в закаленном сплаве (фиксируются широкие дифракционные пики), что позволяет сделать вывод

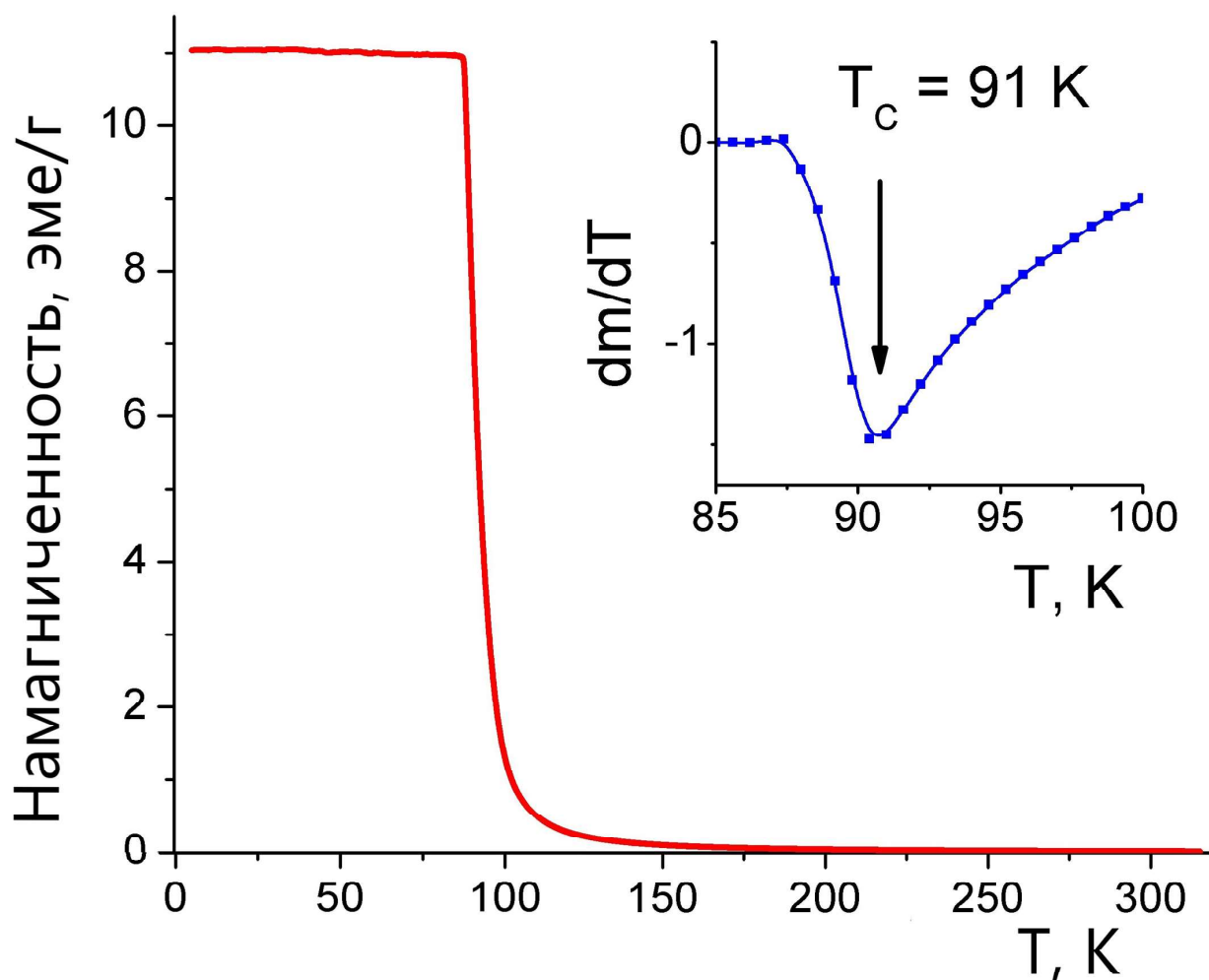


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности для $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ при 0,01 Тл

о том, что сплав $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ может быть изготовлен в виде массивных стеклообразных образцов диаметром не менее 3 мм с помощью вакуумного литья под давлением. По данным ДСК установлено, что кристаллизация стеклообразного образца протекает в два этапа, а плавление происходит в узком температурном интервале. Можно предположить, что состав выбранного сплава очень близок к эвтектическому. Полученные значения некоторых кинетических параметров представлены в таблице.

По температурной зависимости намагниченности (рис. 1) ниже 100 К обнаружен магнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние. Температура перехода (точка Кюри) определялась как экстремум на температурной зависимости производной dm/dT и составляет 91 К. При температурах выше точки Кюри сплав является парамагнитным материалом, о чем свидетельствует линейный характер изотерм

намагниченности от поля. Форма изотерм намагниченности, полученных ниже температур магнитного перехода, подтверждают вывод о фазовом переходе в ферромагнитное состояние. Чтобы правильно описать парамагнитную восприимчивость стеклообразного образца, мы измерили свойство в широком диапазоне температур, применяя методы как VSM, так и Фарадея (рис. 2).

В парамагнитной области магнитная восприимчивость закаленных образцов описывается законом Кюри-Вейсса. Не обнаруживаются изменения восприимчивости при кристаллизации или плавлении. Оценены значения парамагнитной температуры (Θ), постоянной Кюри (C) и эффективного магнитного момента (μ_{eff}). Значения параметра Θ положительные и близки к температурам Кюри изученного сплава, что характерно для типичных ферромагнитных материалов. Величина определенного эффективного

Таблица. Термические параметры сплава $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ для скорости 10 К/мин.

T_g , К	T_{x1} , К	T_{x2} , К	T_m , К	T_l , К	ΔH_{x1} , Дж/г	ΔH_{x2} , Дж/г	T_{rg}
575	599	674	937	968	20.5	2.3	0.594

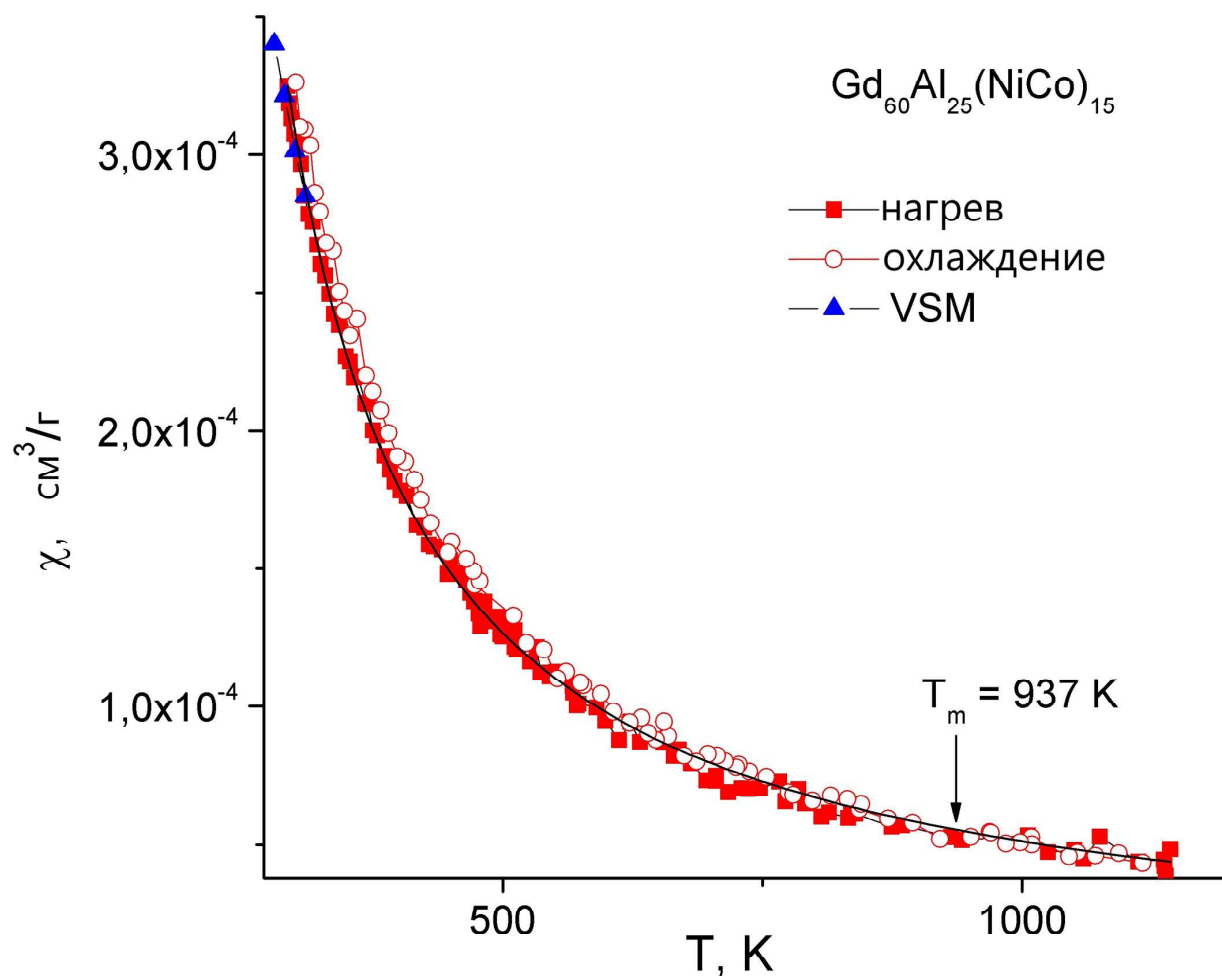


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ VSM – данные, полученные на вибромагнитометре

магнитного момента несколько ниже, чем значение теоретического момента для иона гадолиния ($7.94 \mu_B$). Такое поведение, скорее всего, обусловлено эффектом «компенсации» магнитного момента редкоземельного элемента магнитными моментами 3d-переходных металлов из-за их специфического антиферромагнитного взаимодействия в этих системах [Fu, Zou, 2011; Ding et al., 2013]. Тем не менее, ферромагнитное взаимодействие Gd-Gd доминирует в системе, что и наблюдается в эксперименте. Изотермы намагниченности, полученные ниже точки Кюри указывают на преобладание ферромагнитного взаимодействия Gd-Gd над антиферромагнитным Gd-3d: имеется явная тенденция намагниченности к насыщению в полях более 2 Тл. Отличительной особенностью данного материала, выявленной в ходе настоящего исследования, – наличие индуцированного магнитным полем (метамагнитного) перехода при температурах ниже 45 К. Наличие такого рода скачкообразного изменения намагниченности в относительно умеренных магнитных полях (около 3 Тл) в подобных аморфных сплавах ранее не наблюдалось. Возникновение данной аномалии, возможно, связано с конкурирующим характером

магнитных взаимодействий нескольких входящих в состав сплава «магнитных» 3d металлов с Gd.

Для оценки МК эффекта проведен расчет изменения магнитной энтропии (ΔS_M) и относительной мощности охлаждения (RCP), следуя [Gschneidner, Pecharsky, 2000]:

$$|\Delta S_M| = \sum \frac{(M_n - M_{n+1})_{II}}{(T_{n+1} - T_n)} \Delta H_n,$$

где ΔS_M – изменение магнитной энтропии, $M_n, M_{n+1}, T_n, T_{n+1}$ – соответствующие значения намагниченности, взятые при данных температурах и значение самих температур, ΔH_n – изменение напряженности магнитного поля. Для стекла $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ максимальное значение энтропии обнаружено вблизи точки Кюри (91 К) при всех значениях магнитного поля. В области полей, больших 3 Тл, проявляется еще один максимум в области температур около 45 К, что соответствует положению метамагнитного перехода. Важная МК характеристика материалов – относительная мощность охлаждения $RCP = \left| \Delta S_M^{\max} \right| \times \Delta T_{FWHM}$, где ΔS_M^{\max} – максимальное значение магнитной энтропии, ΔT_{FWHM} – ширина пика энтропии на его полувысоте. Для данного образца значение $RCP=890 \text{ Дж/кг}$ при 5

Тл, что является одним из максимальных значений для сплавов на основе Gd, что делает это стекло перспективным хладагентом.

Выводы. Получен новый объемно-аморфный сплав $Gd_{60}Al_{25}(NiCo)_{15}$ диаметром 3 мм. Образец имеет полностью аморфную структуру, характеризуется стеклованием, многостадийной кристаллизацией и почти эвтектическим плавлением, обладает ферромагнитными свойствами (точка Кюри 91 К, коэрцитивная сила менее 10 Э). Изотермическая намагниченность, измеренная между 4 и 40 К, обнаруживает метамагнитный переход в этом материале. Вследствие этой аномалии сплав характеризуется высоким МК эффектом в широком диапазоне температур. Расчетные значения относительной мощности охлаждения (RCP) и полной ширины половины максимума изменения магнитной энтропии (ΔT_{FWHM}) при магнитном поле 5 Тл составляют $890 \text{ Дж} \times \text{кг}^{-1}$ и 141 К соответственно. Данное стекло - перспективный материал для использования в магнитных холодильных установках, работающих при температуре жидкого азота.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00626 и частично поддержана темой государственного задания ИГГ УрО РАН № 0316-2019-0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen D., Takeuchi A., Inoue A. Gd–Co–Al and Gd–Ni–Al bulk metallic glasses with high glass forming ability and good mechanical properties // *Materials Science and Engineering A*. 2007. V457. P. 226–230.
2. Ding D., Tang M.B., Xia L. Excellent glass forming ability and refrigeration capacity of a $Gd_{55}Al_{18}Ni_{25}Sn_2$ bulk metallic glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V581. P. 828–831.
3. Fu H., Zou M. Magnetic and magnetocaloric properties of ternary Gd–Co–Al bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V509. P. 4613–4616.
4. Gschneidner Jr K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric Materials // *Annual Review of Material Science*. 2000. V30. P. 387–429.
5. Mayer C., Gorsse S. et al. Tunable magnetocaloric effect in Gd-based glassy ribbons // *Journal of Applied Physics*. 2011. V110. P.053920.
6. Xia L., Chan K.C. Enhanced magnetocaloric effect of a partially crystalline $Gd_{55}Al_{20}Ni_{25}$ bulk metallic glass // *Solid State Sciences*. 2011. V13. P. 2086–2089.
7. Xue L., Li J. et al. Effect of Fe substitution on magnetocaloric effects and glass-forming ability in Gd-based metallic glasses // *Intermetallics*. 2018. V93. P. 67–71.
8. Yu P., Zhang N.Z. et al. Phase separation and its effect on the magnetic entropy change profile in an amorphous $Gd_{48}Co_{50}Nb_2$ alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V655. P. 353–356.